

Rec'd PCT/PTC 19 MAY 2005
PCT/JP2004/002084

23. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-077510
[ST. 10/C]: [JP2003-077510]

出 願 人
Applicant(s): 帝人ファイバー株式会社

REC'D 12 MAR 2004

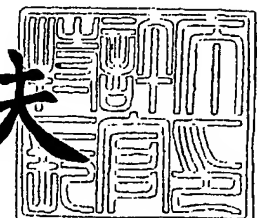
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3106116

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36751

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/62
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 白川 良喜

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 逢坂 浩幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

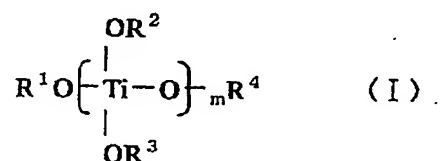
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル繊維

【特許請求の範囲】

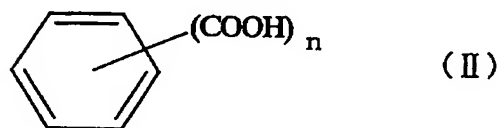
【請求項 1】 ポリエステルポリマーからなる繊維において、単糸繊度が 0.3～2.0 d t e x、全繊度が 90 d t e x 以下、シルクファクター（S. F.）が 22 以上であり、かつ、該ポリエステルポリマーがチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式（III）で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式（1）及び（2）を同時に満足することを特徴とするポリエステル繊維。

【化 1】



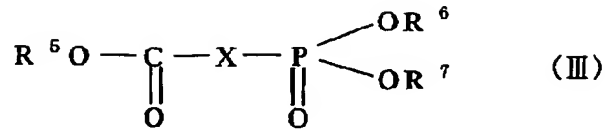
（上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は 1～4 の整数を示し、かつ m が 2、3 又は 4 の場合、2 個、3 個又は 4 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。）

【化 2】



（上記式中、 n は 2～4 の整数を表わす）

【化3】



(上記式中、 R^6 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

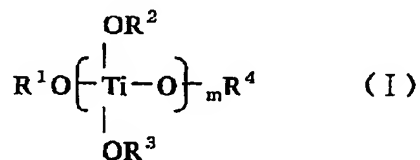
【数1】

$$\begin{aligned} 1 &\leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 & (1) \\ 10 &\leq \text{Ti}+\text{P} \leq 100 & (2) \end{aligned}$$

(ここで、 Ti はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、 P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

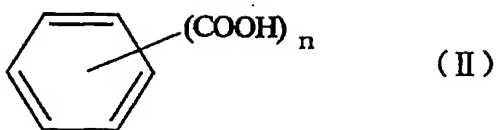
【請求項2】 芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物成分を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルであり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(II)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分である請求項1記載のポリエステル繊維。

【化4】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なっていてどちらでもよい。)

【化 5】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【請求項 3】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートである請求項 1 または 2 記載のポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル繊維に関し、更に詳しくは、風合いに優れ、十分な強度を有する布帛が得られ、毛羽が少なく、良好な色調を有するポリエステル繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、衣料用高強力糸の分野では、強度に優れたナイロン 6、ナイロン 66 等に代表されるポリアミド繊維が幅広く用いられている。しかしながら、ポリアミド繊維はポリエステル繊維に比べ、一般的に耐光性に劣るため特にアウトドアスポーツ分野などではポリエステル繊維の要求が強くなっている。さらに最近では、産業衣料分野、スポーツ分野等では、高次加工品の更なる薄地化、コンパクト化、風合い改善のニーズがあり、原糸及び布帛の高強力化と同時に細繊維度が望まれている。

【0003】

一方、こうした衣料用繊維を構成するポリエステルポリマー、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエス

テル及び／又はその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。また、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートも上記と同様の方法によって製造されている。

【0004】

これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によっては、反応速度および得られるポリエステル品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽、断糸あるいは繊維物性の斑などが発生するという問題がある。特に、上記のように、高強力化と細繊維化の両方が要求される繊維は、その製糸が極めて難しく、口金異物の影響を受けて製糸が不安定となり、より顕著に断糸や毛羽の発生するという問題がある。

【0006】

この問題を回避するため、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることが提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、熱的安定性が悪く、熔融時の劣化が激しい為に繊維の高タフネス化が難しい。また、得られたポリエステル自身が黄色く変色したものであり、繊維用途に使用したとき、得られた繊維の色調が悪化するという問題があった。

【0007】

このような問題を解決するために、チタン化合物とトリメリット酸とを反応さ

せて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照）、チタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照）が開示されている。確かに、これら方法によれば、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度向上しているものの、その効果は不十分であり、また色調も改善が必要である。さらに、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすることが提案されていており（例えば、特許文献3参照）、この方法によっても溶融熱安定性もある程度は向上するものの、その効果は十分なものではなく、色調も改善が必要であるという問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特公昭59-46258号公報

【特許文献2】

特開昭58-38722号公報

【特許文献3】

特開平7-138354号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術を背景になされたものであり、細繊度で優れた風合い持ち、スポーツ用途などに用いても十分な強度を有する布帛が得られ、毛羽が少なく、色調も良好な、品質に優れたポリエステル繊維を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

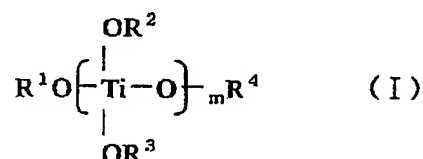
本発明者らは、上記従来技術に鑑み検討を重ねた結果、適正な触媒により重縮合したポリエステルポリマーでは、上記のような細繊度繊維の紡糸においても製糸性が安定しており、該ポリマーからは、強度が高く、しかも強伸度のバランスがよく高強力な布帛とすることができ、毛羽の発生が少なく、しかも色調にも優れた繊維が得られることを見出した。

【0011】

かくして、本発明によれば、ポリエステル繊維は、ポリエステルポリマーからなる繊維において、単糸繊度が0.3～2.0 d t e x、全繊度が90 d t e x以下、シルクファクター（S. F.）が22以上であり、かつ、該ポリエステルポリマーがチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式（III）で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式（1）及び（2）を同時に満足することを特徴とするポリエステル繊維が提供される。

【0012】

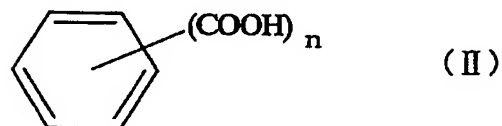
【化6】



（上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。）

【0013】

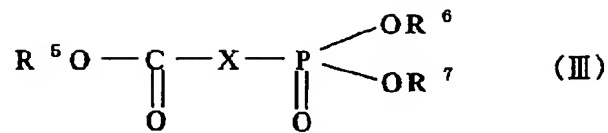
【化7】



（上記式中、 n は2～4の整数を表わす）

【0014】

【化 8】



(上記式中、 R^6 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0015】

【数 2】

$$\begin{aligned} 1 &\leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 & (1) \\ 10 &\leq \text{Ti}+\text{P} \leq 100 & (2) \end{aligned}$$

(ここで、 Ti はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表し、 P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表す。)

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においては、ポリエステルポリマーからなるポリエステル繊維で、単糸繊度が0.3～2.0 d t e x、全繊度が90 d t e x以下である繊維を対象とする。上記の繊維において本発明の効果を発揮でき、さらに単糸繊度0.3～1.6、全繊度が80 d t e x以下でその効果がより顕著に表れる。また、上記の単糸繊度及び全繊度の範囲とすることにより、ソフトな風合いの布帛を得ることができる。また、上記構成の繊維は高密度織物にも適しており、優れた防風性能を有する布帛とすることも可能である。上記ポリエステル繊維は、フィラメント数が24以上であることがより好ましい。

【0017】

また、本発明においては、上記ポリエステル繊維の、シルクファクター(以下 S.F. 称する。なお、 S.F. は強度 \times (伸度) $^{1/2}$ で表される。)を22以上とする必要がある。これにより、スポーツ分野、産業分野の衣料として、十分な性能を発揮する。 S.F. が22未満では、本発明の目的とする高い強度を有する布帛が得られない。

【0018】

本発明のポリエステル繊維は、強度が4.5 cN/dtex以上であることが好ましく、更に好ましくは4.7 cN/dtex以上である。かかる強度とすることで、より高い布帛強度を達成できる。

【0019】

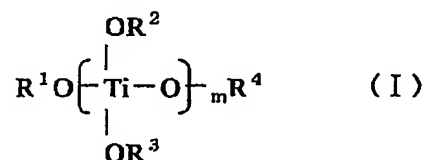
本発明においては、上記ポリエステルポリマーが、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が後述する一般式(III)で表される化合物であることが肝要である。これにより、細繊度としても、十分な強度を有する布帛が得られ、毛羽が少なく、色調も良好な、品質に優れたポリエステル繊維とすることができる。

【0020】

この本発明で用いられる、重縮合反応に触媒として用いられるチタン化合物成分は、最終製品の触媒に起因する異物を低減する観点から、ポリマー中に可溶なチタン化合物であることが必要であり、該チタン化合物成分としては、下記一般式(I)で表される化合物、若しくは一般式(II)で表される化合物と下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物である必要がある。

【0021】

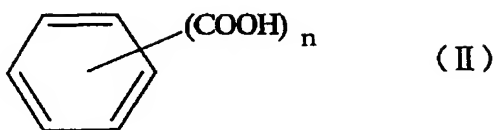
【化9】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0022】

【化10】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【0023】

ここで、一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドとしては、具体的にはテトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

【0024】

また、本発明の該チタンアルコキシドと反応させる一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ましく用いられる。

【0025】

上記チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部または全部を溶解し、この混合液にチタンアルコキシドを滴下し、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも30分間、好ましくは $30 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で十分である。なお、芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶解させる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から所望に応じていずれを用いることもできる。

【0026】

ここで、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得ら

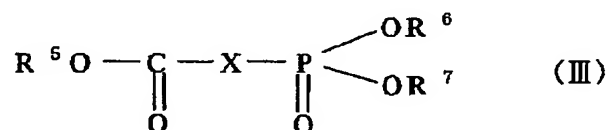
れるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、2/1～2/5の範囲内とすることが好ましい。

【0027】

本発明で用いられる重縮合用の触媒系は、上記のチタン化合物成分と、下記一般式 (III) により表されるリン化合物とを含むものであり、両者の未反応混合物から実質的になるものである。

【0028】

【化11】



(上記式中、 R^6 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0029】

上記一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

【0030】

上記のホスホネート化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中における、チタン化合物の触媒活性持続時間が長く、結果として該チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができる。また、一般式 (III) のリン化合物を含む触媒系に多量に安定剤を添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を

低下させることがなく、その色調を不良化することが無い。

【0031】

本発明では、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒が、下記数式(1)及び(2)を同時に満足するものである必要がある。

【0032】

【数3】

$$\begin{array}{lcl} 1 \leq P/Ti \leq 15 & (1) \\ 10 \leq Ti+P \leq 100 & (2) \end{array}$$

(ここで、Tiはポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【0033】

ここで、 (P/Ti) は1以上15以下であるが、2以上15以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。この (P/Ti) が1未満の場合、ポリエステルの色相が黄味を帯びたものであり、好ましくない。また、 (P/Ti) が15を越えるとポリエステルの重縮合反応性が大幅に低下し、目的とするポリエステルを得ることが困難となる。この (P/Ti) の適正範囲は通常金属触媒系よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のような従来にない効果を得ることができる。

【0034】

一方、 $(Ti+P)$ は10以上100以下であるが、20以上70以下であることがより好ましい。 $(Ti+P)$ が10に満たない場合は、製糸プロセスにおける生産性が大きく低下し、満足な性能が得られなくなる。また、 $(Ti+P)$ が100を越える場合には、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し好ましくない。

【0035】

上記式中、Tiの量としては2～15ミリモル%程度が適当である。本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであるが、本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが

、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなるジエステルであることが好ましい。

【0036】

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸を基準として70モル%以上を占めていることが好ましく、さらには該テレフタル酸は、全芳香族ジカルボン酸を基準として80モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

【0037】

もう一方の脂肪族グリコールとしては、アルキレングリコールであることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

【0038】

本発明ではポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。ここでポリエステルが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで「主たる」とは該エチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

【0039】

また本発明で用いるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる主たる繰返し単位以外に、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

【0040】

共重合する成分としては、酸成分として、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろ

ん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合するジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0041】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として共重合させ使用することができる。

これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0042】

本発明においては、上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルが用いられるが、この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により得ることもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得ることもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

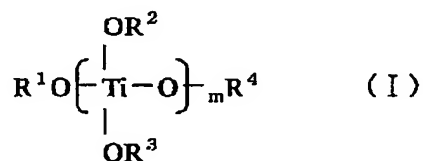
【0043】

さらに、チタン化合物の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの触媒として兼用させることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。ポリエチレンテレフタレートの例で、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、下記一般式(I)で

表されるチタンアルコキシド、及び下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むチタン化合物成分の存在下に行い、このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に下記一般式 (III) により表されるリン化合物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

【0044】

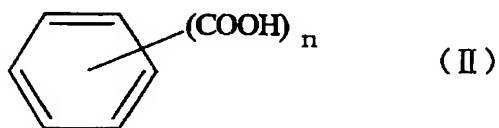
【化12】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0045】

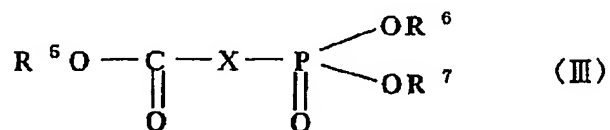
【化13】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【0046】

【化14】



(上記式中、 R^6 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})-$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0047】

なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20MPaの加圧下に実施すると、チタン化合物成分の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160～260℃が好ましい。

【0048】

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられるが、その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重合成することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、前記ポリアルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源とする再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0049】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを経重合成してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法のいずれを用いてもよい。テレフタル酸に含まれる不純物については、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000ppmの範囲にあることが好ましい。回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルの製造することができる。

本発明では、ポリエステルが上記のような再生ポリエステルであることがより好ましい。

【0050】

本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、0.64～1.00の範囲にあることが好ましく、さらに0.70～0.95の範囲が好ましい。固有粘度が0.64未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。繊維の強度をあげるためには、固有粘度はより高い方が好ましいが、単糸繊度が小さいほど固有粘度が高くなるにつれて製糸性が難しくなるため、目的の繊度及び単糸繊度によって適宜設定する。ポリエステルの固有粘度は、必要により固層重合することで調整できる。

【0051】

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤は好ましく添加され、酸化チタンとしては、平均粒径が0.01～2 μm の酸化チタンを、最終的に得られるポリエステル組成物中に0.01～10重量%含有させるように添加することが好ましい。

【0052】

また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましいが、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は1重量%以下であることが好ましい。1重量%を越えると製糸時のスカムの原因となり得る他、1重量%を越えて添加しても熔融安定性向上の効果が飽和してしまう為好ましくない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は0.005～0.5重量%の範囲が更に好ましい。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いることも好ましく実施される。

【0053】

該酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化反応終了後、重合反応が完了するまでの間の

任意の段階で添加する方法が挙げられる。

【0054】

以上に説明した本発明のポリエステル繊維、特にポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維は、例えば、以下の方法によって製造することができる。

【0055】

まず、ポリエステルポリマーのチップを溶融して紡糸口金より、吐出させる。その際、溶融温度を295～310℃とするのが好ましいが、所望する繊度あるいは単糸繊度が得られるよう適宜調整すればよい。使用する紡糸口金の吐出孔の形状について制限は無く、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。

【0056】

また、製糸性を高め、より高い強度及び伸度を得るため、紡糸口金下の保温ゾーン周囲にヒーターを設け、雰囲気温度を350℃以上として、糸条に冷却を遅延せしめる。特にポリマーの固有粘度が高いほど効果的である。この保温ゾーンの長さは40mm～150mmが適当であり、更に好ましくは40mm～90mmである。保温ゾーン下にはシャッターを設ける。糸条の冷却は、公知の技術でよく、通常25℃湿度65%の冷却風を風速20～40cm/secで冷却を行う。

【0057】

紡糸速度は、500m/min～2000m/minが好ましい。2500m/min以上の高速になると配向結晶化が進行し、分子の配向が難しく、高強度を得るという観点からは不利な方向となる。

【0058】

得られた未延伸糸は、一旦捲きとって別に延伸するか、一旦巻き取ることなく連続して延伸しても良い。この時に1～15ヶ/mのインターレースを付与して捲取ると糸揺れを抑制することができ、工程通過性上非常に好ましい。また、延伸倍率は所望の強度及び伸度を得られるよう適宜調整すればよい。

【0059】

さらに本発明のポリエステル繊維には風合いを高める為に、アルカリ減量処理

も好ましく実施される。

【0060】

このようにして得られた本発明のポリエステル繊維は、そのまま、あるいは仮撚加工を施した後、製織編し布帛とすることにより、衣料用途、特にスポーツ分野あるいは産業分野で好ましく用いられる。

【0061】

【実施例】

以下、本発明を更に下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何等限定を受けるものではない。本実施例において各物性は下記の方法により測定した。

【0062】

(1) 固有粘度

ポリエステルポリマーの固有粘度は、35℃オルソクロロフェノール溶液にて、常法に従って35℃において測定した粘度の値から求めた。

【0063】

(2) 色調（カラーL値及びカラーb値）

ポリマー試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ 3.0 ± 1.0 mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のカラーL値及びb値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその数値が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

【0064】

(3) ポリエステル中のチタン、リン含有量

粒状のポリエステルサンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、定量分析した。

【0065】

ただし、艶消し剤として酸化チタンを添加したポリマー中のチタン原子濃度については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調整し、このサンプルについて測定した。

【0066】

(4) ジエチレングリコール (DEG) 量

抱水ヒドラジンを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー (株式会社日立製作所製「263-70」) を用い、常法に従って測定した。

【0067】

(5) 紡糸口金に発生する付着物の層

3日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の最大高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

【0068】

(6) 毛羽数 (個/10⁶m)

パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) としたポリエステル繊維250個を毛羽検出装置付きの整経機に掛けて400m/minの速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10⁶mあたりに換算し、毛羽数とした。

【0069】

[実施例1]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、トラー n -ブチルチタネート (TBT) 0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート (TEPA) 0.035部、艶消し剤として0.07重量%のTiO₂を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0070】

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.63、ジエチレングリコール量が0.6%であるポリエステルを得た。得られたポリエステルを常法に従いチップ化した。次いで、このチップを、固層重合装置に投入し、220℃で10時間反応を行い、固有粘度0.9のチップを得た。

【0071】

さらにこのチップを乾燥し、常法に従って熔融し、36Hの紡糸口金から15.4g/minの吐出量で押し出した。この際、口金下90mmの保温ゾーンのヒーター温度を400℃とした。冷却風（温度25℃、湿度65%）30cm/secの速度で吹き付け冷却固化した後、オイリングローラーで油剤を付与し、インターレースノズルで交絡数3ケ/m付与した後、引き取り速度1000m/minで捲取り、一旦中断することなく予熱温度90℃、熱セット温度120℃、延伸倍率3.2倍で延伸した。捲取直前で更にインターレースを10ケ/m付与した後、3200m/minで捲取って、44dtex/36フィラメントの延伸糸を得た。

【0072】

3日間の連続紡糸した結果、糸切れは0回と良好であり、かつ経時と共に悪化の傾向は見られなかった。尚、この時の口金異物は5μと非常に少なかった。得られたフィラメントの強度は、4.9cN/dtex、シルクファクター23であった。また、毛羽は0.04ケ/10⁶mと良好であり、色相も黄色味がなく非常に良好であった。次いで、このポリエステル繊維を用い、経249/3.79cm、緯194/3.79cmの密度で平織物とし、引裂き強力を測定した結果、11.4Nと満足のいくものであった。得られた織物は、ソフトで風合いにも優れていた。結果をまとめて表1に示す。

【0073】

[実施例2]

実施例1において、チタン化合物を、下記方法にて合成したトリメリット酸チタン0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行った。得られた布帛は、

ソフトで風合いにも優れていた。結果を表1に示す。

トリメリット酸チタンの合成方法:

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液 (0.2%) にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするチタン化合物を得た。

【0074】

[比較例1]

実施例1と同様にして固有粘度0.63ポリエステルを得た。次いで紡糸口金を12ホールに変更し、延伸倍率3.7倍で延伸した。その他は実施例1と同様にして、44 d t e x / 12フィラメントの延伸糸を得、織物とした。得られた織物の風合いがごわごわと硬く物足りないものであった。

【0075】

[比較例2]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部、艶消し剤として0.07重量%のTiO₂を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0076】

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、(26.67Pa)以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.631、ジエチレングリコール量が0.55%であるポリエステルを得た。さらに得られたポリエステルを常法に従いチップ化した。次いで固層重合装置に投入し、220℃で8時間反応を行い、固有粘度0.92のチップを得た。このチップを用いた以外は実施例1と同様にして繊維及び織物を得た。紡糸では経時と共に断糸、毛羽が悪化する傾向が見られた。結果をまとめて

表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	Ti化合物		P化合物		Sb化合物		P/Ti	Ti+P mmol%	固有 粘度	色調		製糸特性			繊維特性		繊維物 特性
	種類	含有量 mmol%	種類	含有量 mmol%	種類	含有量 mmol%				白値	L 値	糸切 れ	口金異 物高さ	毛羽	強度 cN/dtex	SF	
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.900	79.0	3.0	0	5	0.04	4.9	23	11.4
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.900	80.0	2.9	1	6	0.04	4.8	23	11.3
比較例 1	TBT	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.630	80.0	2.6	0	7	0.03	4.3	21	6.7
比較例 2	—	—	—	—	Sb ₂ O ₃	31	—	—	0.920	70.0	2.8	10	33	0.15	4.7	23	11.1

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、毛羽が少なく、色調も良好であり、極めて品質に優れたポリエステル繊維を提供することができる。しかも、この繊維からはソフトな優れた風合いを有しているにもかかわらず、十分な強度を持つ布帛が得られ、スポーツ分野、産業分野などの衣料用として好ましく使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 細繊度で優れた風合い持ち、スポーツ用途などに用いても十分な強度を有する布帛が得られ、毛羽が少なく、色調も良好な、品質に優れたポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 特定のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルを、単糸繊度が 0.3 ~ 2.0 d t e x、全繊度が 90 d t e x 以下、シルクファクター (S. F.) が 22 以上の繊維とする。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【整理番号】 77510C
【提出日】 平成15年11月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003- 77510
【承継人】
【識別番号】 302011711
【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子
【提出物件の目録】
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 4 6 8 5 7 の出願人名義変更届（一般承継）に
添付のものを援用する。
【物件名】 会社分割承継証明書 1
【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 0 5 5 6 1 の出願人名義変更届（一般承継）に
添付のものを援用する。
【包括委任状番号】 0203437

特願 2003-077510

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社

特願 2003-077510

出願人履歴情報

識別番号

[302011711]

1. 変更年月日

2002年 2月25日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号

氏 名

帝人ファイバー株式会社